DOI:10.11931guihaia.gxzw201803047

# 桂林地区不同桂花品种花香成分比较分析

夏科1,蒋柏生2,赵志国1,范进顺3,文桂喜2,李菲1,高丽梅1,仇硕\*1

(1. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室,广西壮族自治区•中国科学院广西植物研究所,广西 桂林 541006; 2. 广西桂林市林业科学研究所,广西 桂林 541004; 3. 桂林市林业局,广西 桂林 541001; ) **摘要:** 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)与气相色谱/质谱联用(GC-MS)技术,对桂林地区 12 种桂花的花瓣挥发性成分进行检测及分析,旨在调查该地区不同桂花的花香成分差异。结果表明,总计检测到 49 种挥发性成分,包括萜稀类 31 种、脂肪酸及其衍生物 10 种、苯基类 4 种和含氮化合物 4 种,且各品种群甚至各品种也是萜烯类最多,总相对含量占 82.28%~94.83%。所有桂花均含有反-β-罗勒烯等 6 种花香成分,但不同品种也具有不同的成分或者相对含量不同,如'橡叶朱砂'缺少β-紫罗酮,而'龙怀金桂'β-紫罗酮含量则最高(34.89%)。同时,各品种主要的香气成分及其含量也不完全相同,如'龙怀金桂'的主要香气成分是β-紫罗酮等 5 种,'月塘金桂'是β-紫罗酮等 8 种,而'橡叶朱砂'为顺-氧化芳樟醇等 6 种。共鉴定出 11 种香气活性物质,其中 10 种属于萜稀类。'龙怀金桂'香气活性物质总含量最高(82.99%),且紫罗酮类和罗勒烯类活性物质的含量也最高;'橡叶朱砂'和'天香台阁'含有芳樟醇类活性物质最高(60%左右)。综上认为,萜稀类化合物为桂林地区桂花的主要香气成分;不同桂花品种既含有共同的香气成分也含有不同的成分;'龙怀金桂'适合开发罗勒烯类和紫罗兰酮类物质产品,'橡叶朱砂'和'天香台阁'适合开发芳樟醇类物质产品。

关键词: 桂花,气相色谱/质谱联用法,香气成分,香气活性物质

# Comparative analysis of aromatic components from different varieties of *Osmanthus fragrans* in Guilin

XIA Ke<sup>1</sup>, JIANG Bai-sheng<sup>2</sup>, ZHAO Zhi-guo<sup>1</sup>, FAN Jin-shun<sup>3</sup>, WEN Gui-xi<sup>2</sup>, LI Fei<sup>1</sup>, GAO Li-mei<sup>1</sup>, QIU Shuo\*<sup>1</sup>

(1.Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region, Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China; 2. Guilin Research Institute of Forestry, Guilin 541004, China; 3. Forestry Bureau of Guilin, Guilin 541001, China)

Abstract: In this paper, in order to investigate the difference of aromatic components in different varieties of *Osmanthus fragrans* in Guilin, the volatile components and relative contents in flowers of twelve varieties were determined by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). The results showed that 49 volatile compounds were identified in twelve varieties, including 31 terpenoids, 10 fatty acid-derived and other lipophylic flavor compounds, 4 benzenoids compounds and 4 nitrogen-containing compounds. Andthe terpenoids numbers in different groups and different varieties all were the most, and their total relative content of all terpenoids was also the highest(82.28%~94.83%). Further analysis, there were the same six aromas constituents for all varieties, that is *trans-\beta*-ocimene, *trans*-Linalool oxide, *cis*-linaloloxide, linalool, \alpha--Ionone and Dihydro-\beta-ionone. But there were some different aromas constituents or different relative content for the same constituent in the different varieties, such as the \beta-Ionone was not exist in 'Xiangyezhusha', while it was the most abundant in 'Longhuai Jingui' (34.89%). In addition, the major aromas constituents and there relative content were also not the same completely in different varieties, such as the major

基金项目: 广西壮族自治区科技攻关项目(桂科攻 15248003-20) [Suppprted by Science and Technology Program of Guangxi(15248003-20)]。

作者简介: 夏科 (1985-),男,硕士,研究实习员,主要从事药用植物栽培研究, E-mail: xiake4502@163.com。\*通讯作者: 仇硕 (1977-),男,博士,副研究员,主要从事园林植物栽培生理和分子生物学研究, E-mail:qiushuo001@163.com。

constituents of 'Longhuai Jingui' were  $\beta$ -ionone, trans- $\beta$ -ocimene, linalool, cis-linalool oxide (pyranoid) and cis-linaloloxide; And the major constituents of 'Yuetang Jingui' were  $\beta$ -ionone, linalool, dihydro- $\beta$ -ionone, trans- $\beta$ -ocimene, aminocyanoacetic acid, cis-Linaloloxide, trans- $\beta$ -ocimene and 2-aminobenzoate Linalool. But the major constituents of 'Xiangyezhusha' were cis-linaloloxide, linalool, trans- $\beta$ -ocimene,  $\gamma$ -decalactone, trans- $\beta$ -ocimene and octane. There were eleven aromatic active components determined in twelve varieties altogether, and ten of them belong to terpenoids. Compared with other varieties, 'Longhuai Jingui' was the most abundant in the total relative content of aromatic active components (82.99%) and the content of ocimenes and the content of ionones. However, 'Xiangyezhusha' and 'Tianxiangtaige' were the most abundant than other species in the total relative content of linalools (about 60%). Therefore, the terpenoids were the major aromas constituents for all varieties of O. fragrans in Guilin. And there were some common and some different aromas constituents existed in different varieties. 'Longhuai Jingui' was more suitable to develop products about ocimenes and ionones; 'Xiangyezhusha' and 'Tianxiangtaige' were more suitable to develop products about linalools.

Key words: Osmanthus fragrans, GC-MS, aromas constituents, aromatic active components

桂花(Osmaanthus fragrans Lour.)属于木犀科(Oleaceae)木犀属(Osmanthus)植物, 根据品种的形态性状、演化规律及开花习性,桂花被分为四个品种群:金桂品种群(O. fragrans Lutes Group)、银桂品种群(O. fragrans Albus Group)、丹桂品种群(O. fragrans Aurantiacus Group)和四季桂品种群(O. fragrans Asiaticus Group) (臧德奎和向其柏, 2004)。桂花四季常绿, 花香怡人,是中国传统十大花卉之一,集绿化、美化和香化于一体 (Wang et al,2005)。桂 花花瓣中富含丰富的营养成分,具有较高的食用和药用价值(赵东等,2017;陈尚钘等,2013)。 研究报道,桂花中富含罗勒烯、芳樟醇及其氧化物及紫罗酮类化合物等挥发性的花香成分, 这些物质常用于日用品、医药及化工等领域(Aprotosoaie et al, 2014; Arens et al, 2015),具 有非常重要的经济价值(Lapczynski et al,2008;Lalko et al,2007)。鉴于此,很多研究围绕 桂花花香成分,如花香成分的检测与应用(Wang et al, 2009; Wang et al, 2016)和花香基因 的克隆及功能验证等(Baldermann et al, 2010; Zeng et al, 2015; Chen et al, 2016)。研究认 为,桂花挥发性成分较为复杂,地里位置不同、品种不同或者检测方法不同,鉴定结果会存 在一定差异。曹慧(2009)、孙宝军(2012)和杨秀莲(2015)等均采用 HS-SPME 与 GC-MS 联用 法检测,分别从不同桂花品种鉴定出 25、57 和 52 种香气成分;也有采用索氏提取、水蒸气 蒸馏、超临界 CO<sub>2</sub> 萃取等技术提取桂花挥发油,然后结合 GC-MS 分析精油成分(何武强, 2010; 夏雪娟等, 2017; 夏雪娟等, 2015), 这些研究报道了桂花中含有芳香醇类、紫罗酮 类、罗勒烯类及蒎烯类等花香成分,也含有其他不同的香气成分,这种成分的差异可能与地 区不同或品种不同、甚至与检测方法不同有关系。

广西桂林是中国"五大桂花产区"之一(臧德奎,2003),也是中国桂花中心发源地之一(黄霞和黄莹,2017)。然而,有关桂林地区桂花花香成分的报道少见,为了解该地区桂花的花香成分情况,本文选择桂林地区广泛栽培的 4 个桂花品种群的 12 个品种为材料,采用HS-SPME 与 GC-MS 联用法检测花瓣挥发性成分,进一步分析各品种的花香主要成分及相对含量差异,最后鉴定香气活性物质及其在不同品种间的差异,旨在为筛选优良桂花品种奠定基础,也为桂林桂花产业的发展提供理论指导。

# 1 材料与方法

#### 1.1 材料

供试桂花采集桂林地区,品种信息如表 1 所示。树龄均为 9~12 a,树径 11~13 cm,长势良好,无病虫害。

	Table 1 v	arieties and related infort	nation of O.jrugrum	3
品种群	编号	品种名称	品种来源	采集地点
Group	Number	Variety	Origin	Collection
金桂	1	'龙怀金桂'	广西桂林	荔浦龙怀村
O. fragrans Lutes		'Longhuai Jingui'	Guilin	Lipu Longhuai
	2	'雁山金桂'	广西桂林	桂林雁山区
		'Yanshan Jingui'	Guilin	Guilin Yanshan
	3	'月塘金桂'	广西桂林	荔浦月塘村
		'Yuetang Jingui'	Guilin	Lipu Yuetang
	4	'金球桂'	浙江杭州	荔浦马岭村
		'Jinqiugui'	Zhenjiang	Lipu Maling
银桂	5	'渡头银桂'	广西桂林	临桂渡头村
O. fragrans Albus		'Dutou Yingui'	Guilin	Linchuan Dutou
	6	'桃叶银桂'	广西桂林	灵川汪家村
		'Taoye Yingui'	Guilin	Linchuan Wangjia
	7	'柳叶银桂'	广西桂林	灵川汪家村
		'Liuye Yingui'	Guilin	Linchuan Wangjia
丹桂	8	'贵妃红'	广西桂林	灵川蔡岗村
O. fragrans		'Guifeihong'	Guilin	Linchuan Caigang
Aurantiacs	9	'橡叶朱砂'	广西桂林	灵川蔡岗村
		'Xiangyezhusha'	Guilin	Linchuan Caigang
	10	'桃叶丹桂'	广西桂林	灵川蔡岗村
		'Taoye Dangui'	Guilin	Linchuan Caigang
四季桂	11	'天香台阁'	浙江杭州	灵川蔡岗村
O. fragras		'Tianxiangtaige'	Zhenjiang	Linchuan Caigang
Asiaticus	12	'变色桂'	广西桂林	灵川汪家村
		'Biansegui'	Guilin	Linchuan Wangjia

表 1 供试桂花品种及相关信息
Table 1 varieties and related information of *O.fragrans* 

#### 1.2 试验仪器

手动固相微萃取进样器(美国 SUPELCO 公司),  $50/30 \,\mu$  m PDMS /DVB 萃取头(美国 SUPELCO 公司), 6890N-5975B 气相色谱-质谱仪 GC-MS (美国 Agilent 公司), 40mL 顶空取样瓶、水浴锅(上海精学科学仪器有限公司)。

#### 1.3 花香成分的 GC-MS 分析

于十月中旬桂花盛开期,待早露退去(约早上 9:00-10:00),采集每个品种的 20 朵鲜花朵置于 25 mL 顶空取样瓶中,插入  $50/30\,\mu$  m PDMS /DVB 纤维头,于 40 ℃下顶空萃取 30 min。萃取完成后,取出纤维头,插入 GC-MS 进样口,解析 5 min 后,进样分析。

色谱条件: HP-5MS 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 流速 0.8 mL·min⁻¹; 载气为高纯度氦气(99.999%),不分流模式;程序升温:起始柱温为 40℃保持 3 min,以 3 ℃·min⁻¹的速率升温到 73℃,维持 3 min,以 5 ℃·min⁻¹ 升温至 220 ℃,保持 2 min。

质谱条件: 进样口温度维持在 230℃,离子源温度为 150℃,电离方式为 EI,电子能量 70 eV,GC-MS 传输线温度为 250 ℃,扫描范围为 40~450 amu(Cai et al, 2014)。

#### 1.4 挥发性花香成分鉴定分析

根据桂花 GC-MS 总离子流色谱图,解析各个峰所对应的质谱图,将所得到的质谱数据,采用 Xcalibur1.2 版本软件,与 NIST98 所提供的标准物质谱图库进行比对,同时根据在相同升温程序下用正构烷烃标准样品(C8~C40)计算得到科瓦茨保留指数(Kovats' Retention Indices, RI)和 NIST 网站上对应物质所列举的相关参考文献进行进一步定性确认:根据离子流峰面积归一化法计算各组分在总挥发物中的相对含量。

## 2 结果与分析

#### 2.1 桂林地区不同桂花品种挥发性成分的分类

桂林地区 12 个不同品种桂花共检测出 49 种挥发性成分,各挥发性成分的组成见表 2,包括萜烯类化合物 31 种,脂肪酸及其衍生物 10 种,苯基类化合物 4 种和含氮化合物 4 种。金桂品种群检测到的成分最多,有 36 种,其中萜烯类化合物 21 种,脂肪酸及其衍生物 8 种,苯基类化合物 3 种和含氮化合物 4 种;银桂品种群共检测到 31 种成分,包括萜烯类 23 种,脂肪酸及其衍生物 3 种,苯基类化合物 2 种和含氮化合物 2 种;丹桂品种群检测到 29 种成分,包括萜烯类 23 种,脂肪酸及其衍生物 5 种,苯基类化合物 1 种,未检测到含氮化合物;四季桂品种群同样检测到 28 种成分,包括萜烯类 19 种,脂肪酸及其衍生物 7 种,苯基类化合物 2 种,未检测到含氮化合物。从表 2 还可以看出,不同类别的化合物之间总相对含量同样存在较大差异,萜烯类化合物在不同品种的总相对含量最高(82.28%~94.83%),其它化合物的相对含量普遍较低,脂肪酸及其衍生物在每个品种的总相对含量为 1.20%至 12.69%,苯基类化合物为 0~8.89%,而含氮化合物仅在少数品种检测到,含量仅占 1.0%左右。

表 2 四个桂花品种群的挥发性成分类别及总相对含量

Table 2 The category and the total relative content of volatile components in four groups of O. fragrans

品种群 Group	萜烯类化合物 Terpenoids compounds	脂肪酸及其衍生物 Fatty acid-derived and other lipophylic flavor compounds	苯基类化合 物 Benzenoids	含氮化合物 Nitrogen containing flavor	挥发性成分 Volatile Components
金桂 O. fragrans Lutes	21	8	3	4	36
银桂 O. fragrans Albus	23	3	2	2	31
丹桂 O. fragrans Aurantiacs	23	5	1		29
四季桂 O. fragras Asiaticus	19	7	2		28
总数及总相对含量 Total number and total relative content(%)	31 82.28~94.83	10 1.20~12.69	4 0~8.89	4 0~1.28	49 96.73~98.52

注: "--"代表未检测到。

Note: "--" means not detected.

#### 2.2 桂林地区不同桂花花香中的主要成分分析

根据不同化合物的相对含量,发现 12 个桂花品种共同含有反-β-罗勒烯、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇、芳樟醇、α-紫罗酮和二氢-β-紫罗酮等 6 种主要的香气成分(表 3 和表 4)。但不同种群之间以及不同品种之间的主要花香成分类别及其相对含量依然有差异。反-β-罗勒烯在金桂品种群的相对含量均相对较高(6.45%~15.64%),其中'龙怀金桂'最高(15.64%);在银桂品种群只有'柳叶银桂'(8.81%)含量较高,其它两个品种 2%左右;3个丹桂品种的含量为 7.60%~14.81%,'贵妃红'最高;四季桂品种'变色桂'(10.15%)高于'天香台阁'(3.83%)。顺-氧化芳樟醇在所有品种的含量普遍较高,其中金桂品种群低于其它品种群,含量为 5.22%~10.67%,'龙怀金桂'最低,'金球桂'含量最高;在银桂品种群是 15.43%~18.76%;在丹桂品种群则为 10.71%~23.18%,'橡叶朱砂'含量最高;四季桂品种'天香台阁'和'变色桂'分别是 15.54%和 12.81%。反-氧化芳樟醇在金桂品种群的相对含量是 3.75%~10.17%;在银桂品种群是 8.51%~10.72%;在丹桂品种群的 3 个品种之间差别较大,'贵妃红'和'橡叶朱砂'分别是 16.57%和 17.12%,而'桃叶丹桂'(2.79%)为所有品种含量最低的;'天香台阁'和'变色桂'2 个四季桂的含量较高,达到 15.71%

和 14.61%。 芳樟醇在所有桂花品种的含量均比较高,除'桃叶银桂'和'柳叶银桂'不足 10%外,其它均高于 13.22%,'天香台阁'最高(22.54%)。 α-紫罗酮在各品种的相对含量 均相对较低,除丹桂品种'贵妃红'较高外(6.78%),其它 11 个品种均不足 5%。二氢-β-紫罗酮在同一品种群的不同品种之间差别较大,如金桂品种群的相对含量是 3.31%~13.84%,'雁山金桂'最高,也是所有品种含量最高的;在银桂品种的含量为 3.33%~10.88%;在丹桂品种为 3.25%~9.14%; 2 个四季桂品种则不足 5.0%。

表 3 和表 4 还显示,除上述共同的 6 种成分外,各品种还含有其他的一些主要的花香成分,如几个金桂品种还共同含有顺-β-罗勒烯、β-蒎烯、顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)和 β-紫罗酮等 4 种花香成分,特别是均含较高的 β-紫罗酮(22.05%~34.89%),'龙怀金桂'含量最高,也是所有品种中含 β-紫罗酮最高的;'龙怀金桂'和'月塘金桂'含有较高的顺式芳樟醇氧化物(吡喃型),分别为 6.58%和 6.66%;'雁山金桂'和'月塘金桂'还含有较高的 2-氨基苯甲酸芳樟醇,分别达到 8.89%和 8.38%。银桂品种也共有其他的 4 种花香成分,其中 γ-癸内酯和 β-紫罗酮相对含量分别为 3.63%~9.37%和 20.38%~24.65%。3 个丹桂品种还共有正辛烷和顺-β-罗勒烯,但仅有'橡叶朱砂'含有较高的正辛烷(8.60%),其它品种含量均较低。四季桂品种群共同的花香成分有 12 种,多于其它品种群,除所有品种共有成分,还共有 2-丁烯酸乙醇酯等 6 种成分,'天香台阁'含有较高的 2-丁烯酸乙醇酯(6.69%)。从表 3 和表 4 中还看到,有十几种成分相对含量不到 1%,而且仅在一两个品种检测到,如丁酸己酯、 γ-萜品烯、新别罗勒烯等,相对含量仅有 1.00%左右,但也可能对桂花花香的释放做一定贡献。

#### 表 3 金桂和银桂品种群的挥发性成分

Table 3 Volatile compounds in O. fragrans Lutes Group and O. fragrans Albus Group (%)

	'龙怀金	'雁山金	'月塘金		'渡头银	'桃叶银	'柳叶银
化合物	桂'	桂'	桂'	'金球桂'	桂'	桂'	桂'
Compound	'Longhuai	'Yanshan	'YuetangJi	'Jinqiugui'	'Dutou	'Taoye	Liuye
	Jingui'	Jingui'	ngui'		Yingui'	Yingui'	Yingui '
2-丁烯酸乙醇酯			2.06				
ethylcrotonate			2.00				
丁酸己酯 Hexyl		0.47	2.95				
butanoate		0	2.,,,				
正己酸乙酯							
Ethyl caproate							
乙酸叶醇酯							
Leaf acetate							
α-甲基-α-[4-甲基-3-戊			0.04			1.43	
烯基]缩水甘油 5-氧代-7a-甲基-5,6,7,7a-							
刀氢-4-二羧酸							
四至一次的 4-Indancarboxylic acid,	0.71				0.70		
5,6,7,7a-tetrahydro-7a-met	0.71				0.70		
hyl-5-oxo-							
(E) 2- (亚甲基环丙基)							
-2-丁烯酸酯							
(E)-2-Butenoic acid,				1.34			
2-(methylenecyclopropyl)							
prop-2-yl ester							
丙位庚内酯							
4-Heptanolide							
γ-癸内酯 γ-Decalactone	3.85				3.63	9.37	5.93
己二酸二辛酯		1.30					
Bus(2-ethylhexyl) adulate		1.30					
[-2-亚丁烯基 4-[2,6-二甲							
基-3-[甲硫基]-1,2,4-三嗪							
-5 (2H) - 亚基]]甲基肼							
二硫代甲酸酯				1.60			
Methyl-[4-[2,6-dimethyl-3							
-[methylthio]-1,2,4-triazin							
-5(2H)-ylidene]-2-butenyl							

idene]methylhydrazinecar							
bodithioate 4- [2-(5-硝基-2-苯并恶唑基)							
乙烯基]-苯酚							
Phenol,				0.46		0.44	
4-[2-(5-nitro-2-benzoxazolyl)e							
thanol]- 2- [对氟苯基] -6-甲基辛可宁							
酸							
2-[p-Fluor							0.43
phenyl]-6-methylcinchoninic							
acid 2-氨基苯甲酸芳樟醇							
2-aminobenzoateLinalool		8.89	8.38				
氨基氰基乙酸	0.39					0.25	
Aminocyanoacetic acid	0.57					0.23	
5-氨基异恶唑 5-Aminoisoxazole	0.47						
N-乙基甲基胺						0.21	1.20
N-Ethylmethylamine				1.01		0.31	1.28
3,3'-二硫代丙酰胺	0.1626						
3,3'-Thiodipropionamide 正辛烷;辛烷 Octane				1.73	1.20		
异恶唑 Isoxazole						0.21	
2-戊基呋喃							
2-Pentylfuran	0.76			0.36			
(Z) 3-甲基 -1,3-戊二							
烯							
(3Z)-3-Methyl-1,3-pentadiene 2-甲基-1,3-戊二烯							
2,4-Dimethyl-1,3-butadien							
e							
(E) -3,7-二甲基 -1,3,6-							
辛三烯 1,3,6-Octatriene,	0.35		1.30	0.48	0.62	0.92	0.62
3,7-dimethyl-, (E)-							
α-蒎烯α-Pinene							
β-蒎烯β-Pinene	1.76	0.92	1.03	0.88			0.53
顺-β-罗勒烯 <i>cis</i> -β -Ocimene	1.36	0.36	1.01	2.58	1.15	2.99	
反-β-罗勒烯 trans-β							
-Ocimene	15.63	6.42	6.86	8.55	2.43	1.69	8.81
顺-芳樟醇氧化物(吡喃							
型) cis-Linalool oxide	6.58	3.24	6.66	3.91	2.20		1.20
(pyranoid) 反-氧化芳樟醇							
trans-Linalool oxide	3.75	10.17	8.70	9.51	8.51	10.73	9.29
顺-氧化芳樟醇	5.22	7.43	7.59	10.67	15.43	18.76	15.86
cis-Linaloloxide							
芳樟醇 Linalool 氧化辛烯 Oxirane,	14.25	16.64	19.10	13.21	17.71	7.73	7.08
2-hexyl-							
3-亚甲基-1,1-二甲基-2-							
乙烯基环己烷							
Cyclohexane, 2-ethenyl-1,1-dimethyl-3-						1.66	
methylene							
三氟乙酰熏衣草		2.45			3.25		
Trifluoroacetyl-lavandulol		2.43			3.23		
4-甲基-1,5-庚二烯 4-Methyl-1,5-Heptadiene							1.14
1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯							
a-Pyronene (6CI)			1.33				
1,2,6,6-四甲基-1,3-环己二烯							
1,3-Cyclohexadiene,	0.45					1.26	
1,2,6,6-tetramethyl- 1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯							
1,3-Cyclohexadiene,1,3,5,5-tet		0.56		1.65	1.52		
ramethyl-							

γ-萜品烯 γ-Terpinene		0.88					
新别罗勒烯 Neo-allo-ocimene			1.77		1.84		
2,3-辛二烯 2,3-Nonadiene 9- (2-苯基乙炔基) -3.6-						1.95	0.76
二甲氧基-9-芴醇 Fluoren-9-ol, 3,6-dimethoxy-9-(2-pheny	2.07				0.85	0.28	1.04
lethynyl)- 3,5,7-三甲基 -s-三唑并 -[4,3-a]吡啶 3-Bromo-1,5-cyclooctadie					0.51		
ne 3-苯基哌啶 3-Phenylpiperidine	2.07					0.33	
α-萜品烯 a-Terpinen	0.17		1.13		1.01		
α-紫罗酮 α -Ionone	0.95	1.45	0.23	4.66	2.83	4.89	4.69
二氢-β-紫罗酮 Dihydro-β-ionone	3.31	13.84	6.91	9.92	3.33	3.47	10.88
β-紫罗酮 β-Ionone	34.89	22.05	22.74	24.22	23.14	24.65	20.38

注: "--"代表未检测到。

Note: "--" means not detected.

表 4 丹桂和四季桂品种群的挥发性成分

Table 4 Volatile compounds in O. fragrans Aurantiacus Group and O. fragrans Asiaticus Group (%)

化合物	'贵妃红'	'橡叶朱砂' 'Xiangyezhus	'桃叶丹桂' 'Taoye	'天香台阁' 'Tianxiangt	'变色桂'
Compound	'Guifeihong'	ha '	Dangui'	aige'	'Biansegui
2-丁烯酸乙醇酯		0.40		6.69	2.82
ethylcrotonate		0.40		0.09	2.62
丁酸己酯 Hexyl butanoate					
正己酸乙酯 Ethyl caproate				0.22	
乙酸叶醇酯 Leaf acetate					0.99
α-甲基-α-[4-甲基-3-戊烯基]缩水甘油	3.29				
5-氧代-7a-甲基-5,6,7,7a-四氢-4-二羧酸					
4-Indancarboxylic acid,					0.24
5,6,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-5-oxo-					
(E) 2-(亚甲基环丙基)-2-丁烯酸酯					
(E)-2-Butenoic acid,	4.23	0.67			
2-(methylenecyclopropyl)prop-2-yl ester					
丙位庚内酯 4-Heptanolide			1.20	0.97	
γ-癸内酯 γ-Decalactone	5.18	8.74		3.81	1.17
己二酸二辛酯 Bus(2-ethylhexyl) adulate					
[-2-亚丁烯基 4-[2,6-二甲基-3-[甲硫基]-1,2,4-三嗪					
-5(2H)-亚基]]甲基肼二硫代甲酸酯					
Methyl-[4-[2,6-dimethyl-3-[methylthio]-1,2,4-triazin				0.37	
-5(2H)-ylidene]-2-butenylidene]methylhydrazinecarb					
odithioate					
4- [2-(5-硝基-2-苯并恶唑基)乙烯基]-苯酚 Phenol,				0.20	
4-[2-(5-nitro-2-benzoxazolyl)ethanol]-				0.29	
2- [对氟苯基] -6-甲基辛可宁酸					0.23
2-[p-Fluor phenyl]-6-methylcinchoninic acid					0.23
2-氨基苯甲酸芳樟醇					
2-aminobenzoateLinalool					
氨基氰基乙酸 Aminocyanoacetic acid 5-氨基异恶唑					
5-					
N-乙基甲基胺					
N-乙基甲基胺 N-Ethylmethylamine					
3,3'-二硫代丙酰胺					
3,3'-Thiodipropionamide					
正辛烷;辛烷 Octane	1.11	8.60	0.69	1.00	1.97
		0.00	0.09	1.00	
异恶唑 Isoxazole	0.76				

2-戊基呋喃 2-Pentylfuran		2.07			
(Z) 3-甲基 -1,3-戊二烯	0.27				0.93
(3Z)-3-Methyl-1,3-pentadiene	0.27				0.93
2-甲基-1,3-戊二烯	0.0382				
2,4-Dimethyl-1,3-butadiene	0.0362				
(E) -3,7-二甲基 -1,3,6-辛三烯				0.96	
(E)-1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl-,				0.90	
α-蒎烯 α-Pinene			0.84		
β-蒎烯β-Pinene				0.02	
顺-β-罗勒烯 cis-β-Ocimene	0.28	0.71	3.67	1.89	
反-β-罗勒烯 trans-β-Ocimene	14.81	7.60	9.29	3.83	10.15
顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)				6.74	2.62
cis-Linalool oxide (pyranoid)				0.74	2.02
反-氧化芳樟醇 trans-Linalool oxide	16.57	17.12	2.79	15.71	14.61
顺-氧化芳樟醇 cis-Linaloloxide	10.79	23.18	10.71	15.54	12.81
芳樟醇 Linalool	16.43	19.55	17.22	22.54	20.81
氧化辛烯 Oxirane, 2-hexyl-				0.7242	
3-亚甲基-1,1-二甲基-2-乙烯基环己烷	0.40				1.20
Cyclohexane, 2-ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylene-	0.40				1.29
三氟乙酰熏衣草 Trifluoroacetyl-lavandulol			8.10		
4-甲基-1,5-庚二烯					
4-Methyl-1,5-Heptadiene					
1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯				0.99	
a-Pyronene (6CI)				0.77	
1,2,6,6-四甲基-1,3-环己二烯			1.39		2.49
1,3-Cyclohexadiene, 1,2,6,6-tetramethyl-					
1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯		1.77		0.75	
1,3-Cyclohexadiene,1,3,5,5-tetramethyl	1.56				
γ-萜品烯 γ-Terpinene	1.56				
新别罗勒烯 Neo-allo-ocimene			1.44		
2,3-辛二烯 2,3-Nonadiene	0.88			0.29	0.84
9- (2-苯基乙炔基) -3,6-二甲氧基-9-芴醇	0.3159		0.4201		
Fluoren-9-ol, 3,6-dimethoxy-9-(2-phenylethynyl)- 3,5,7-三甲基 -s-三唑并-[4,3-a]吡啶					
3,5,/-三甲基 -s-三座升-[4,3-a]呱啶 3-Bromo-1,5-cyclooctadiene					
• •					
3-苯基哌啶 3-Phenylpiperidine	1.54				1.17
α-萜品烯 a-Terpinen		0.63	0.43		
α-紫罗酮 α -Ionone	3.78	1.19	2.45	0.47	3.96
二氢-β-紫罗酮	6.27	3.25	9.14	3.13	2.02
Dihydro-β-ionone		3.23			
β-紫罗酮 β-Ionone	9.47		26.23	10.86	14.62

注: "--"代表未检测到。

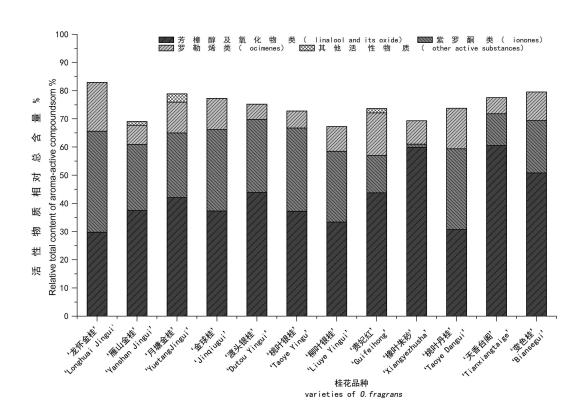
Note: "--" means not detected.

#### 2.3 桂林地区不同桂花品种香气活性物质的比较

通过鉴定分析,本研究 12 个桂花品种花香的主要成分,共有 11 种属于香气活性物质,其中反-β-罗勒烯、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇、芳樟醇和α-紫罗酮等 5 种为所有品种共有的,其余 6 种仅能在部分品种检测出,如β-紫罗酮在'橡叶朱砂'未被检测到,但其余品种均含有,而且相对含量较高;顺-β-罗勒烯在'柳叶银桂'和'四季桂'不含有,其它 10 个桂花品种均含有;顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)除'桃叶银桂'和 3 个丹桂品种没有,其它 8 个品种均含有;丁酸己酯仅在'雁山金桂'和'月塘金桂'中检测到;γ-萜品烯仅在'雁山金桂'和'贵妃红'检测到;新别罗勒烯在'月塘金桂'、'渡头银桂'、'桃叶银桂'和'桃叶丹桂'4 个品种检测到。

进一步分析发现,各桂花品种香气活性物质的总相对含量普遍较高(图 1)。其中 4 个金桂品内香气活性物质总含量占所有挥发性成分的 69.10%~82.99%,其中'龙怀金桂'最高,也是所有品种中香气活性物质含量最高的。3 个银桂品种香气活性物质总含量为67.31%~75.23%,'柳叶银桂'含量最低,也是所有品种中最低的。3 个丹桂品种之间香气活性物质总含量差别相对较小(69.36%~73.81%)。2 个四季桂品种香气活性物质总含量为77.57%和 79.59%。

罗勒烯类、芳樟醇及其氧化物类和紫罗酮类化合物为桂花花香成分中比较重要的 3 大类活性物质,把本研究 11 种活性物质根据这三大类划分,并分别统计总相对含量(图 1)。把不属于这三类的丁酸己酯和 γ -萜品烯,划为其它活性物质。其中芳樟醇类及其氧化物在各品种的总相对含量普遍较高,但品种间的差别也较大,如'天香台阁'和'橡叶朱砂'的含量高达 60.53%和 59.85%,而'龙怀金桂'含量仅有 29.79%。紫罗酮类活性物质在不同品种之间的差别较大,其中'龙怀金桂'最高(35.84%),'橡叶朱砂'最低(1.19%),而其它10 个品种的含量为 11.32%~22.96%,而。罗勒烯类在各品种的含量差别也较大,'龙怀金桂'最高(17.36%),'渡头银桂'最低(5.41%)。'雁山金桂'、'月塘金桂'和'贵妃红'含有少量的丁酸己酯或 γ -萜品烯。



注:香气活性物质总相对含量:新别罗勒烯、顺-β-罗勒烯、反-β-罗勒烯、顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇、芳樟醇、α-紫罗酮、β-紫罗酮、γ-萜品烯和丁酸己酯 11 种物质相对含量之和;罗勒烯类总相对含量:新别罗勒烯、顺-β-罗勒烯和反-β-罗勒烯 3 种物质相对含量之和;芳樟醇类及其氧化物总相对含量:顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇和芳樟醇 4 种物质相对含量之和;紫罗酮类总相对含量:α-紫罗酮和β-紫罗酮 2 种物质相对含量之和;其他活性物质总含量:丁酸己酯和γ-萜品烯相对含量之和。

Note: relative total content of aroma-active compoundsom: the sum of relative content of neo-allo-ocimene, trans- $\beta$ -ocimene, trans- $\beta$ -ocimene, cis-linalool oxide (pyranoid), trans-linalool oxide, cis-linaloloxide, linalool,  $\alpha$ -Ionone,  $\beta$ -ionone, hexyl butanoate and  $\gamma$ -terpinene; relative total content of ocimenes: the sum of relative content of neo-allo-ocimene, trans- $\beta$ -ocimene and trans- $\beta$ -ocimene; relative total content of the linalool and its oxide: the sum of relative content of cis-linalool oxide (pyranoid), trans-linalool oxide, cis-linaloloxide and linalool; relative total content of ionones: the sum of relative content of  $\alpha$ -ionone and  $\beta$ -ionone; relative total content of other active substances: the sum of relative content of hexyl butanoate and  $\gamma$ -terpinene.

Fig. 1 Comparative analysis of relative total content of aroma-active compoundsom in different varieties of O. fragrans

## 3. 结论与讨论

#### 3.1 萜稀类化合物为桂林地区桂花的主要挥发性物质成分

通过分析鉴定桂林地区 12 个桂花品种花瓣的挥发性成分,得到 49 种化合物,其中萜稀类化合物含 31 种,而且萜烯类化合物在 4 个品种群甚至 12 个品种均属于比例最高的,总的相对含量占所有挥发性成分的 82.28%~94.83%,尤其是单萜及其氧化物,如罗勒烯、氧化芳樟醇、芳樟醇和紫罗酮等在挥发性成分中占有很大比例,因此,萜稀类化合物为桂林地区 12 个桂花品种的主要挥发性物质成分。这与前人研究报道一致(Gang, 2005; 邹晶晶等,2017)。对照蔡璇等鉴定出的 17 种香气活性物质(Cai et al, 2014),本研究共检测到反-β-罗勒烯、顺-β-罗勒烯、新别罗勒烯、顺-芳樟醇氧化物(吡喃型)、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇、芳樟醇、α-紫罗酮、β-紫罗酮、γ-萜品烯及丁酸己酯等 11 种香气活性物质,其中前 10 种均属于萜稀类化合物。因此,萜烯类化合物对桂林桂花释放香气起着重要作用。

#### 3.2 桂林地区不同桂花品种既含共同的香气成分也含不同的成分

桂花的花香成分主要由萜稀类、脂肪酸及其衍生物、苯基类和含氮化合物等 4 大类物质代谢提供,不同的代谢途径生成不同类别花香成分及比例,使得每个品种有其独特的香味(Gang,2005)。本研究的 4 个桂花品种群均含有反-β-罗勒烯、顺-氧化芳樟醇、反-氧化芳樟醇、芳樟醇、α-紫罗酮和二氢-β-紫罗酮等 6 种萜烯类的花香成分,但不同品种之间也含有不同的成分,因而 4 个品种群的花香均具有较为典型的青草香/清新气息。本文 12 个桂花品种,对香味起贡献作用的主要的香气成分及其相对含量存在差异,如'龙怀金桂'的主要香气成分包括β-紫罗酮(34.89%)等 5 种;'月塘金桂'的主要香气成分包括β-紫罗酮(22.74%)等 8 种;'橡叶朱砂'的主要香气成分包括顺-氧化芳樟醇(23.18%)等 6 种,但不含其他品种普遍含量较高的β-紫罗酮。因此,花香的主要组成成分以及相对含量不同,从而导致了每种桂花具有不同的香味特点。

研究发现,桂花花瓣中的主要色素为类黄酮和类胡萝卜素两大类(蔡璇等,2010; Han et al, 2014; 邹晶晶等,2017)。已报到某些物质在花香花色物质的合成中有一定的关联,说明花色也可能影响花香(Ben et al, 2008),如β-胡萝卜素在类胡萝卜素裂解双加氧酶(CCD)的作用下生成β-紫罗酮等重要的花香物质(Schwartz et al, 2001 et al; Simkin et al, 2004; Zhang et al, 2016),而类胡萝卜素是与红色形成相关的色素。本研究发现,2个丹桂品种('贵妃红'和'橡叶朱砂')β-紫罗酮含量远低于其它品种,且他们花瓣颜色比其它品种深,原因可能是类胡萝卜素裂解双加氧酶含量较低,而使β-胡萝卜素在花瓣中的积累较多,导致紫罗酮类的含量很低,进而引起香味较淡。

### 3.3 桂林地区适宜产业开发的优良桂花品种筛选

桂花既是名贵香料植物,也是传统中药材,具有重要的研究和开发利用价值。桂花香味主要来源于桂花中相对含量较高的挥发性成分,但并不是所有的成分都为桂花的香味做出贡献,而是具有香气活性的成分起决定作用(Van et al, 2001),因此,香气活性物质含量的高低对桂花的香味影响很大。本文共鉴定出反-β-罗勒烯等 11 种香气活性物质,这些活性物质在不同品种中的相对含量有差异,这与前人报道不同桂花品种之间香气活性物质相对含量存在差异的结论一致(孙宝军等,2012; Cai et al, 2014)。本研究所选择的 12 个品种中,'龙怀金桂'香气活性物质总含量最高,达到 82.99%,而且紫罗酮类和罗勒烯活性物质的相对含量在所有品种中均最高,因此,该品种是比较好的品种,适合作为罗勒烯类和紫罗兰酮类物质产业的开发。'月塘金桂'、'金球桂'、'变色桂'、'天香台阁'和'渡头银桂'等几个品种的总活性物质含量均超过 75%,也是比较好的品种。'橡叶朱砂'和'天

香台阁'两个品种含有芳樟醇类活性物质高达 60%左右,适合作为芳樟醇类物质产业开发的品种。

## 参考文献

- APROTOSOAIE AC, HANCIANU M, COATACHE I, et al, 2014. Linalool: a review on a key odorant molecule with valuable biological properties[J]. Flavour Frag J, 29(4):193-219.
- ARENS JF, VAN DORP DA, VAN DIJK GM, 2015. Condensation products of β-ionone with 2-methyl-and 2,4-dimethylpyridine: An attempt to synthesize vitamin a[J]. Rec Trav Chim-J Roy Neth Chem, 69(3):287-294.
- BALDERMANN S, KATO M, KUROSAWA M, et al, 2010. Functional characterization of a carotenoid cleavage dioxygenase 1 and its relation to the carotenoid accumulation and volatile emission during the floral development of *Osmanthus fragrans* Lour[J]. J Exp Bot, 61(11):2967-2977.
- BEN-ZVI MM, FLORENCE NZ, MASCI T, Ovadis M, et al, 2008. Interlinking showy traits: co-engineering of scent and colour biosynthesis in flowers[J]. Plant Biotechnol, 6: 403-415
- CAI X, MAI RZ, ZOU JJ, et al, 2014 Analysis of aroma-active compounds in three sweet *Osmanthus (Osmanthus fragrans*) cultivars by GC-olfactometry and GC-MS[J]. J Zhejiang Univ-Sci B (Biomed & Biotechnol), 2014, 15(7):638-648.
- CAI X, SU F, JIN HX, YAO CH, et al, 2010. Components and extraction methods for petal pigments of Osmanthus fragrans'Siji Gui' [J]. J Zhejiang For Coll, 27 (4): 559-564. [ 蔡璇, 苏蘩, 金荷仙, 等, 2010. 四季桂花瓣色素的初步鉴定与提取方法 [J]. 浙江林学院学报, 27 (4): 559-564.]
- CAO H, LI ZG, SHEN DL, 2009. GC/MS fingerprint analysis of *Osmanthus* fragrans Lour. in different varieties.[J]. Acta Hortic Sin, 36(3):391-398. [曹慧, 李祖光, 沈德隆, 2009. 桂花品种香气成分的 GC/MS 指纹图谱研究[J]. 园艺学报, 36(3):391-398.]
- CHEN SY, ZHAO LH, XU XJ, 2013. Natural linalool resources and its development and utilization [J]. J For Eng, 27(2):000013-17.[陈尚钘,赵玲华,徐小军,2013.天然芳樟醇资源及其开发利用[J]. 林业工程学报, 27(2):000013-17.]
- CHEN X, LI H, YANG X, et al, 2016. Cloning and Expression Analysis of MEP Pathway Enzyme-encoding Genes in *Osmanthus fragrans*[J]. Genes, 7(10):78.
- GANG DR. 2005. Evolution of Flavors and Scents[J]. Ann Rev Plant Biol, 56(1):301.
- GUZMAN-GUTIERREZ SL, BONILLA-JAIME H, GOMEZ-CANSINO R, et al, 2015. Linalool and β-pinene exert their antidepressant-like activity through the monoaminergic pathway[J]. Life Sci, 128:24.
- HAN YJ, WANG XH, CHEN WC, et al, 2014. Differential expression of carotenoid-related genes determines diversified carotenoid coloration in flower petal of *Osmanthus fragrans* [J]. Tree Genetics & Genomes, 10 (2):329-338
- HE WQ, 2010. Extraction of *Osmanthus* essential oil with soxhlet extractor[J]. Liaoning Chem Ind, 39(12):1217-1218. [何武强, 2010. 索氏提取器提取桂花精油[J]. 辽宁化工, 39(12):1217-1218.]
- HUANG X, HUANG Y, 2017. The industry status and development countermeasures of *Osmanthus Fragrans* in Guilin[J]. Southern Hortic, 28 (2): 25-27[黄霞,黄莹,2017. 桂林市桂花产业现状与发展对策研究[J]. 南方园艺, 28(2):25-27.]
- LALKO J, LAPCZYNSKI A, MCGINTY D, et al, 2007. Fragrance material review on beta-ionone.[J]. FOOD CHEM TOXICOL, 45 suppl 1(1).
- LAPCZYNSKI A, BHATIA SP, LETIZIA CS, et al, 2008. Fragrance material review on 1 -linalool[J]. FOOD CHEM TOXICOL, 46(11):S195.

- SCHWARTZ SH, QIN X, ZEEVAART JA, 2001. Characterization of a novel carotenoid cleavage dioxygenase from plants[J]. J Biol Chem, 276: 25208-25211
- SIMKIN AJ, SCHWARTZ SH, AULDRIDGE M, et al, 2004. The tomato carotenoidcleavage dioxygenase 1 genes contribute to the formation of the flavor volatiles beta-ionone, pseudoionone, and geranylacetone[J]. Plant J, 40: 882-892
- SUN BJ, LI L, HAN YJ, et al, 2012. HS-SPME-GC-MS analysis of different *Osmanthus fragrans* cultivars from Guilin Garden in Shanghai[J]. J Fujian Coll Forest, 32(1):39-42.[孙宝军,李黎,韩远记,等,2012. 上海桂林公园桂花芳香成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 福建林学院学报,32(1):39-42.]
- VAN RUTH S M, 2001. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review.[J]. BIOMOL ENG, 17(4):121-128.
- WANG LM, LI MT, JIN WW, et al, 2009. Variations in the components of *Osmanthus fragrans* Lour. essential oil at different stages of flowering[J]. FOOD CHEM, 114(1):233-236.
- WANG Y, FU J, ZHANG C, et al, 2016. HPLC-DAD-ESI-MS Analysis of Flavonoids from Leaves of Different Cultivars of *Sweet Osmanthus*[J]. MOLECULES, 21(9):1224.
- XIA XJ, LI GN, LUO DS, et al, 2017. Analysis of essential oil extracted by different methods from *Osmanthus fragrans*[J]. J Chin Cereals and Oils Assn, 32(1):67-73.[夏雪娟,李冠楠,罗东升,等, 2017. 不同提取方法对丹桂挥发油成分的影响[J]. 中国粮油学报, 32(1):67-73.]
- XIA XJ, LAN CX, LI GN, et al, 2015. Supercritical fluid CO₂ extraction and GC-MS analysis of essential oil from *Osmanthus Fragrans* Sushengjingui and 'Zhushadan'[J]. J Chinese Cereals and Oils Assn, 30(9):66-71.[夏 雪娟, 冉春霞, 李冠楠, 等, 2015. 金桂和丹桂挥发油的超临界 CO\_2 萃取和 GC-MS 分析[J]. 中国粮油学报, 30(9):66-71.]
- YANG XL, SHI TT, WEN AL, et al, 2015. Variance analysis of aromatic components from different varieties of *Osmanthus fragrans*[J]. J NE For Univ, (1):83-87.[杨秀莲, 施婷婷, 文爱林, 等, 2015.不同桂花品种香气成分的差异分析[J]. 东北林业大学学报, (1):83-87.]
- ZANG DK, XIANG QB, LIU YL, et al, 2003. The studying history and the application to international cultivar registration authority of sweet *osmanthus* (*Osmanthus fragrans* Lour.) [J]. J Plant Res Environ, 12(4):49-53.[臧德奎,向其柏,刘玉莲,等,2003.中国桂花的研究历史、现状与桂花品种国际登录[J]. 植物资源与环境学报, 12(4):49-53.]
- ZANG DK, XIANG QB, 2004 Studies on the cultivar classification of Chinese sweet *Osmanthus*[J]. J Chin Landscape Architect, 20(11):40-49. [臧德奎,向其柏. 2004.中国桂花品种分类研究[J].中国园林, 20(11):40-49.]
- ZENG X, CAI L, ZHENG R, et al, 2015. Emission and Accumulation of Monoterpene and the Key Terpene Synthase (TPS) Associated with Monoterpene Biosynthesis in *Osmanthus fragrans* Lour[J]. Frontiers in Plant Sci, 6(13).
- ZHANG X, PEI J, ZHAO L, et al, 2016. Overexpression and characterization of CCD4 from Osmanthus fragrans, and  $\beta$ -ionone biosynthesis from  $\beta$ -carotene in vitro[J]. Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic, 134:105-114.
- ZOU JJ, CAI X, ZENG XL,et al, 2017. Changes of aroma-active compounds in different cultivars of *osmanthus fragrans* during flowering[J]. Acta Hortic Sin, 44(8):1517-1534.[邹晶晶,蔡璇,曾祥玲,等. 2017. 桂花 不同品种开花过程中香气活性物质的变化[J]. 园艺学报,44(8):1517-1534.]
- ZOU JJ, ZENG XL, CHEN HG, et al, 2017. Analysis on characteristic color compounds in different varieties of *Osmanthus fragrans* Lour. during flowering and senescence[J]. J Southern Agric, 48(9):1683-1690. [邹晶晶,曾祥玲,陈洪国,等,2017. 不同桂花品种开花及衰老过程中的花色物质成分分析[J]. 南方农业学报 48(9):1683-1690.]